

Az ionok szerepe a membrános műveleteknél

BÉLAFINÉ BAKÓ Katalin*, NEMESTÓTHY Nándor és GUBICZA László

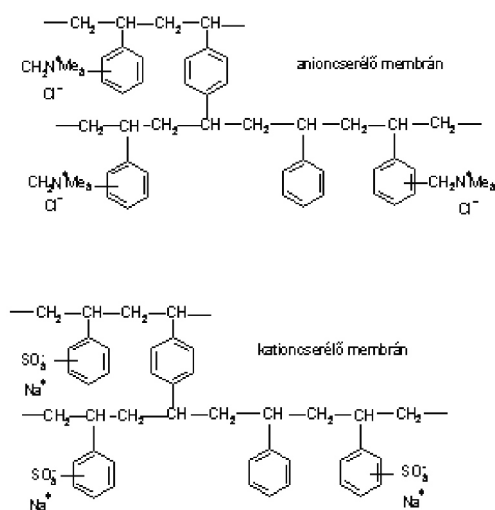
Pannon Egyetem, Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

Bevezetés, alapfogalmak

Az ionok és a membránok közös története 1953-ig nyúlik vissza, amikor W. Juda és W.A. MacRea, az Ionics Incorporation munkatársa szabadalmat nyújtottak be „Ion exchange materials and method of making and using the same” címmel (US 2, 636, 8519), amelyben szulfonsav csoportokat tartalmazó, ionos karakterű polimer membrán készítési módját írták le.

A membránok anyagába juttatott vagy felületére rögzített ionok és ellenionjaik – az ioncserélő gyantákhoz hasonlóan – ioncserére (is) képesek, ezért ezeket ioncserélő membránoknak hívták. Itt is megkülönböztethetünk anion és kation cserélő membránokat.

Az ionos (ioncserélő) membránok² szerkezetileg lehetnek heterogének és homogének, ezek előállítása alapvetően különbözik³. A heterogén membránokat ioncserélő gyanta és filmképző polimer összekeverésével készítik, a keverékből filmet öntve. Homogén membránok esetén a már kész polimer filmhez illesztik az ionos csoportot kémiai kötással⁴. Ha a membránt pozitív töltésű csoportok (pl. kvaterner ammónium sók) felvitelével alakítják ki (1. ábra), anion cserélő membránok nyerhetők. Kation cserélő membránok esetén pedig negatív töltésű csoportokat kell alkalmazni, pl. szulfonsav vagy kaboxil csoportokat.



1. Ábra. Anion- és kationcserélő membránok felépítése

Szeperációs műveletek ionos membránokkal

Az ionos membránok felhasználásával többféle szeperációs művelet valósítható meg⁵. Az egyik legegyszerűbb és legrégebbi ilyen művelet a membrános elektrolízis, ahol az

eredetileg diafragmával működtetett elektrolízisnél anion illetve kation cserélő membránt alkalmaztak, s így hatékonyabb lett a szeperáció. Ionos membránok beépítésével sókból így savak és lúgok állíthatók elő két cellás elrendezésben, elektromos erőter (két elektród) alkalmazásával. A művelet továbbfejlesztett és széles körben alkalmazott változata az elektrodialízis⁶, ahol kation és anion cserélő membránok egymást követő beillesztésével alakítanak ki cellákat. Az elektromos erőter hatására a katód illetve az anód felé áramló ionok a membránok segítségével szeperálhatók.

Az elektrodialízis (és a membrános elektrolízis) során ezen ionos membránok funkciója valójában nem ioncsere, hanem az ionok szelektív áteresztése (vagy visszatartása), kialakításuktól függően. Ha ezt elnevezésükben is jelezni akarjuk, talán jogosan hívhatjuk őket *ionszelektív* membránoknak.

Az elektrodialízis különféle alkalmazásai során⁷ többféle nehézséggel kellett szembenézni. Ide tartoznak⁸ pl. az ozmotikus áram fellépése, koncentráció polarizáció kialakulása, áramsűrűségi limit megjelenése, szivárgás, eltömődés...stb. Egyes problémák megoldásában segítséget nyújthatnak az ún. bipoláris membránok⁵, amelyek tulajdonképpen egy anion és egy kation szelektív membrán összeragasztásával kialakított kompozit membránok. Funkciójuk a vízbontás, illetve savak, vagy lúgok kinyerése céljából H⁺ vagy OH⁻ ionok biztosítása.

Az ionszelektív membránok nemcsak elektromos erőterben használhatók². Az ún. Donnan dialízis esetén (vagy diffúziós dialízis) lehetséges egyes ionos elválasztása úgy is, hogy nincs elektromos erőter, csak az egyik fajta (vagy anion, vagy kation szelektív) membránt beépítve az adott ion átjuthat a membránon diffúzió útján, míg az elleniont visszatartja a membrán. Ezt a szeperációs eljárást célszerű akkor alkalmazni, ha az egyik ion jóval nagyobb méretű, s membránon való áthaladása sokkal lassabb lenne.

Az ún. PEM üzemanyag cellákban szintén ionos membránokat alkalmaznak: ún. protonszelektív (kation szelektív) membránokat⁹, amelyeknek hármas funkciója van:

- Elválasztja az anódot és a katódot
- Megakadályozza az üzemanyag és az oxidálószer összekeveredését
- Átengedi a protonokat

Napjaink egyik legérdekesebb újdonságát jelentik az ionos membránok világában azok a filmek, ahol egy nem-vezető pórusos membránt (pl. ultraszűrő membrán) ionos folyadékkal itatnak át, és így biztosítják egyrészt a

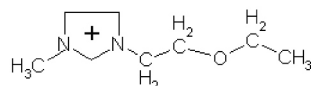
* e-mail: bako@almos.uni-pannon.hu

vezetőképességét, másrészt az ionszelektivitását¹⁰. Ezeket az ún. támasztóréteges folyadékmembránokat nemcsak ionok elválasztására, vagy üzemanyagcellákban lehet felhasználni, hanem pl. olyan gázok szeparációjára is alkalmasak, amelyek polaritásukban eltérő komponenseket tartalmaznak. A szén-dioxid metántól történő elválasztására például sikerrel alkalmazhatók az ún. alkil.alkoxi típusú ionos folyadékok¹¹ (2. ábra).

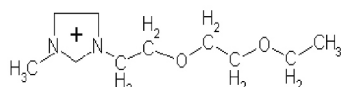
SZERKEZET

KATION

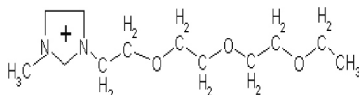
1-(2-etoxi-etil)-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát



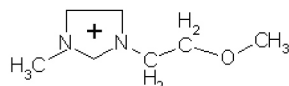
1-{2-[2-(etoxi)-etoxi]-etil}-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát



1-[2-{2-[2-(2-etoxi)-etoxi]-etoxi}-etil]-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát



1-(2-metoxi-etil)-3-metil-imidazolium-hexafluorofoszfát



Az anion minden esetben PF_6^- volt.

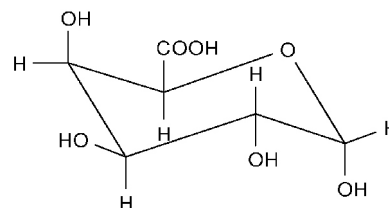
2. Ábra. Alkil-alkoxi típusú ionos folyadékok

Alkalmazási technikák

Elektrodialízis szerves savak kinyerésére

Laboratóriumunkban a fumársav – almasav biokonverzióhoz kapcsolódóan vizsgáltuk az almasav kinyerését ED alkalmazásával¹². Ehhez egy aszimmetrikus, két kation- és egy anionszelektív membránt tartalmazó ED készüléket állítottunk össze. A feladat az volt, hogy az ammónium maláttól (el nem reagált szubsztrát) elválasszuk az almasavat (termék). A speciális elrendezésnek köszönhetően nemcsak a termék kinyerést lehetett így megoldani, de visszanyertük az ammónium ionokat és a fumársavat is, amelyeket vissza lehetett vezetni a bioreaktorba a további reakcióhoz.

Elektrodialízist használtunk a pektin hidrolízisének keletkező monomer, a galakturonsav kinyerésére is¹³, amelyet többek között savanyítószerként használnak fel az élelmiszeriparban. A különféle forrásból (pl. gyümölcsle gyártásnál keletkező törkölyök, préslepenyek és hasonló értéktelen melléktermékek) nyert pektinek hidrolizátumaiból a galakturonsav egy lépésben kinyerhető volt bipoláris ED alkalmazásával.



3. Ábra. A galakturonsav szerkezeti képlete

Mikrobiális üzemanyagcellák

A mikrobiális üzemanyagcellák¹⁴ olyan bioelektrokémiai rendszerek, ahol kémiai energiából elektromos energia nyerhető mikroorganizmusok katalitikus reakciója során. Az anód és katód cellát általában egy protonszelektív membrán választja el egymástól – hasonlóan a „klasszikus” PEM üzemanyagcellákhoz. Projektünkben például egy cukorrépa üzemben keletkező szennyvizet használtunk fel¹⁵ elektromos energia generálására hosszabb távú tartamkísérleteinkben (800 – 1000 óra), ahol kiinduló mikroba-konzorciumként egy biogáz telepről származó iszapot alkalmaztunk¹⁶, s 30-40 Wh/m² energiát tudtunk kinyerni.

Membrános gázszeparáció támasztóréteges ionos folyadék membránokkal

Intézetünkben – Magyarországon egyedülként – több mint 10 éve foglalkozunk membrános gázszeparációval¹⁷, amit hidrogén, metán, szén-dioxid, nitrogén...stb. tartalmú, különféle összetételű gázok elválasztására használtunk. E szeparációs műveletek megvalósíthatók szervesetlen vagy polimer anyagú membránokkal, valamint ún. folyadékmembránokkal, ahol a fluid közeg lehet pl. ionos folyadék is¹⁰.

A támasztóréteges ionos folyadék membránokkal végzett gázszeparációs méréseink első fázisában az egyes (tiszt) gázokra vonatkozó permeabilitási adatokat határoztuk meg, majd két, illetve többkomponensű modellelegekkel mértük ki az adott rendszerben a membrán szelektivitását. Végül ipari gázelegek, gázminták szeparációjának hatékonyságát jellemeztük különféle paraméter beállítások mellett¹⁸.

Összefoglalás

Az ionok, ionos vegyületek elválasztásához egyre gyakrabban alkalmaznak membrános műveleteket, pl. membrános elektrolízist, vagy elektrodialízist. Ezekhez ionszelektív membránokat célszerű felhasználni. Ebben az összeállításban példákön keresztül mutattuk be az alkalmazási lehetőségeket.

Köszönetnyilvánítás

Kutatómunkánkat támogatta az OTKA K 119940 (2016 – 2020) és a GINOP-2.3.2-15-2016-00016 (2016-2020) nyilvántartási számú projekt.

Hivatkozások

1. Juda, W.; McRea, W.A. Ion exchange materials and method of making and using the same, U.S. Patent 2, 636, 8519
2. Bélafe-Bakó K. *Membrános műveletek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, **2002**.
3. Davis, T. A.; Grebenyuk, V.; Grebenyuk, O. *Electromembrane Processes, Membrane Technology in the Chemical Industry*, S. P. Nunes and K.-V. Peinemann (ed.), Wiley-VCH, New York, **2001**.
4. Scott, K. *Handbook of industrial membranes*. Amsterdam: Elsevier Advance Technology, 760–770, **1995**.
5. Strathmann, H. *Ion-exchange membrane separation processes*, Elsevier B.V., **2004**.
6. McRae, W. A. *Electrodialysis, Desalination technology developments and practice*, Porteous, Applied Science, New York, 249-264, **1983**.
7. Korngold, E.: *Electrodialysis — membranes and mass transport, Synthetic Membrane Processes Fundamentals and Water Applications*, Academic Press, New York, **1984**.
8. Grossman, G., Sonin, A. A.: Membrane fouling in electrodialysis: a model and experiments, *Desalination* 12 (1973) 107-125
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80178-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80178-2)
9. Bélafe-Bakó K. Legújabb membrántechnikák és alkalmazásaik, *Magyar Kémikusok Lapja* **61** (2006) 145-152
10. Cserjési, P.; Nemestóthy, N.; Bélafe-Bakó, K. Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *J. Membr. Sci.* **349** (2010) 6-1
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.044>
11. Bélafe-Bakó K., Vass A., Cserjési P., Nemestóthy N. Eljárás gázok szeparációjára alkil-alkoxi típusú ionos folyadékokból előállított támasztóréteges folyadék membránok segítségével, *Szabadalom*, P 08 00093, 2008
12. Bélafe-Bakó, K.; Nemestóthy, N.; Gubicza, L. Study on application of membrane techniques in bioconversion of fumaric acid to L-malic acid, *Desalination* 162 (2004) 301-306 [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00063-3)
13. Molnár, E.; Nemestóthy, N.; Bélafe-Bakó, K. Utilisation of bipolar electrodialysis for recovery of galacturonic acid, *Desalination* 250 (2010) 1128-1131
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.124>
14. Bélafe-Bakó K., Vajda B. Mikrobiális üzemanyagcellák, *Magyar Kémikusok Lapja* **65** (2010) 151-153
15. Bélafe-Bakó, K.; Vajda, B.; Nemestóthy, N. Study on operation of a microbial fuel cell using mesophilic anaerobic sludge, *Desalination and Water Treatment*, **35** (2011) 222-226 <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2415>
16. Bélafe-Bakó, K.; Vajda, B.; Bakonyi, P.; Nemestóthy, N. Removal of COD by Two-Chamber Microbial Fuel Cells, Technology and Application of Microbial Fuel Cells, Prof. Chin-Tsan Wang (Ed.), InTech, **2014**.
<http://dx.doi.org/10.5772/57200>
17. Bélafe-Bakó, K.; Nemestóthy, N.; Bakonyi, P. Separation of gases using membranes containing ionic liquids, in *Ionic liquids in separation technology*, De Los Rios, A.P., Fernandez, F.J.H (Ed.), Elsevier, Amsterdam, **2014**.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63257-9.00008-0>
18. Törő, M.; Vágó, Á.; Bélafe-Bakó, K.; Nemestóthy, N. Application assessment of membrane-based gas separation technology, *MOL Tudományos Közlemények*, 2011/2, 50-57

The role of ions in membrane processes

In membrane separation techniques ions may play different roles. Several membrane process is able to separate charged cations and anions. Moreover integrating certain ions into the membrane selective separation of some (not necessarily ionic) compounds is possible. For separation of ions cation or anion selective membranes are applied in the diffusional dialysis (Donnan dialysis), electrodialysis, membrane electrolysis, electro deionization ...etc. processes.

Supported liquid membranes can be manufactured by impregnation of porous membranes with liquids (e.g. ionic liquids). The selectivity of these membranes are determined by the ions. These membranes can be applied for example separation of gaseous mixtures. Some of the processes, membrane techniques, application possibilities are presented in the paper by providing relevant examples.